

Die für die Versuche hergestellte Aluminatlauge war 0,1 mol bezogen auf Aluminium und 0,39 n bezogen auf Natronlauge. Verwendet wurde für die Natronlauge Ätnatron p. a. reinst (Merck), in der 99,99%iges Aluminium aufgelöst wurde. Die Versuche wurden mit 20–40 cm³ dieser Lauge vorgenommen, d. h. mit Mengen von etwa 80–160 cm³ 0,1 n Natronlauge und 50–100 mg Aluminium. Die Destillationsdauer betrug dabei 12–18 min, die Menge des übergehenden Destillates 75–150 cm³.

Arbeitsvorschrift: Man verdünnt die Aluminatlauge auf einen Aluminiumgehalt von $\frac{1}{10}$ – $\frac{3}{10}$ Mol je Liter, stellt durch eine überschlägliche Titration mit 0,2–0,5 n Säure den ungefähren Alkali-Gehalt fest und bemüht danach zunächst die Menge und Stärke der bei der Destillation vorzulegenden Säure. Sodann füllt man in den Destillierkolben einer Apparatur nach Parnas-Wagner⁷⁾ 0,5–2 mol Chlorammonium-Lösung ein in solcher Menge, daß ihr Äquivalent an Ammonium ungefähr 5–10% über der überschläglichen ermittelten Alkalimenge liegt. Man fügt dann etwa 0,1–0,2 Mol Lithiumchlorid-Lösung zu, so, daß entsprechend der mutmaßlichen Menge Aluminium ungefähr Atomgewicht auf Atomgewicht kommt und bringt den Kolben an die Apparatur. Die gemessene Menge Aluminatlauge füllt man durch den Trichter ein, spült nach, klemmt am Trichter und am Auslaufkolben ab, so daß Dampf durchbläst und destilliert zunächst mit in die vorgelegte Säure eingetauchtem Kühler. Nach etwa 12–15 min senkt man das Auffanggefäß und prüft mit einem kleinen Stückchen Merckschen Universalindicatorpapiers das p_H des abtropfenden Destillates; reagiert das Papier mit $p_H = 6$ –7, so unterbricht man die Destillation und titriert mit kohlensäurefreier Natronlauge den Säureüberschuß im Destillat zurück. Hierzu wählt man zweckmäßig die Natronlauge halb so stark wie die vorgelegte Säure. Als Indicator benutzt man Methylrot oder einen geeigneten Mischindikator, etwa Methylrot-Methylblau. Der Kühler der Apparatur nach Parnas-Wagner muß so beschaffen sein, daß das Destillat kalt abläuft, wie es auch für das Auffangen des Destillates in Borsäure vorgeschrieben ist.

Für die Bestimmung des Gesamtalkalis nach dem beschriebenen Verfahren benötigt man etwa 30 min., je nach Destillationsdauer, etwas mehr oder weniger. Doch können, zumal bei Reihenbestimmungen, mehrere Apparaturen gleichzeitig bedient werden. Auch ist es möglich, während der Destillationszeit die freie Säure nach Craig zu bestimmen, was in etwa 10 min leicht zu machen ist.

Beleganalysen

NH_4Cl -Lsg. in	20 cm ³	40 cm ³	8,3 cm ³				
cm ³ 0,5 mol Lsg.	78.77	80.61	78.65	78.65	78.65	157.3	158.00
Analysensubst.							
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	54.02	54.07	53.94	53.94	53.94	107.88	107.93
Al-Gehalt in mg							
Vorgelegte Säure	99.55	99.55	99.55	99.55	99.55	199.10	199.10
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	20.70	18.99	20.92	20.80	20.91	41.76	41.36
zurücktitriert							
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	78.85	80.56	78.63	78.75	78.64	157.34	157.74
Differenz							
Abweichung v.d.							
Theorie in cm ³ 0,1 n	0.08	—0.05	—0.02	0.1	—0.01	0.04	—0.26
in % des Gesamt-	+0.1	—0.06	—0.03	+0.13	0.0	+0.02	—0.16
alkalis							
LiCl -Lsg. 0,1 mol	10 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³
Eingeg. am 2. Juli 1947.							

[A 50].

⁷⁾ J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. 114, 261 [1938].

Berichtigung

Betr.: Beitrag »Über die Ramanspektren einiger alkyl-substituierter Benzole« von H. Fromherz u. H. Bueren, Heidelberg. Als Autoren dieser Arbeit (59, 142 [1947]) wurden im Hauptteil lediglich H. Fromherz und H. Bueren gebracht, während in einer Fußnote der Vermerk »unter Mitarbeit von L. Thaler« stand. Eingesandt wurde dieser Beitrag von Herrn Dr. Fromherz Bühl/Baden, mit folgender Autorenbezeichnung: »Von H. Fromherz, L. Thaler und H. Bueren Heidelberg«. Dies wird hier gerne richtiggestellt.

ANGEWANDTE CHEMIE
Redaktion

Versammlungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 29. Mai 1947

H. v. DOBENECK: Ueber die Pentdyopent-Reaktion (Reaktion von Stokvis).

Vortr. ging aus von der Entdeckung der Reaktion durch Stokvis (1870), ihre schon weitgehend zutreffende Interpretation durch diesen Autor, ihre Neuentdeckung durch Bingold und ihre Benennung und Bearbeitung durch denselben. Die Aufklärung des Chemismus der Reaktion am Institut Hans Fischers brachte die Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese neuartiger zweikerniger Pyrrol-Derivate (Propentdyopente), bei denen es sich um Oxydationsprodukte der Gallenfarbstoffe handelt. Im strömenden Blut, selbst bei Ikterus, nicht feststellbar, sind sie aus pathologischem Harn und aus abgelagerten Gallensteinen zu isolieren. Gallensteine geben die Pentdyopent-Reaktion bereits in geringster Konzentration. Außerdem geben 5,5'-Dioxy-pyrromethane und -methene die Reaktion. Die typische Absorption selbst gibt das Na-Salz des Dioxypyromethans. Die UV-Absorption zahlreicher im logischen Zusammenhang stehender Pyrrol-Verbindungen und Analogiescheinungen bei den Amino-oxy- und den Diamino-pyrromethenen wurden diskutiert. Zum Abschluß unterzog der Vortr. mehrere im Zusammenhang mit der Pentdyopent-Frage entwickelten Ansichten über die Wege des Blutfarbstoffabbaus einer Kritik.

— VB 15 —

Sitzung am 30. Juni 1947

BERTHO: „Über die Alkaloide aus Holarrhena antidysenterica“.

Vortr. berichtet zusammenfassend über den Inhalt seiner bereits erschienenen und z. Zt. im Druck befindlichen Arbeiten¹⁾.

1. Isolierungsversuche. Außer dem seit 1858 bekannten Hauptalkaloid Conessin $C_{24}H_{42}N_2$, hat Vortr. von den in der Hauptsache von S. Ghosh und N. N. Ghosh sowie S. Siddiqui und P. P. Pillay seit 1928 isolierten Kurchi-Basen Kurchin $C_{23}H_{38}N_2$ und Holarrhimin (Kurchicin) $C_{21}H_{36}ON_2$ angekommen. Neu aufgefunden wurden Conessidin $C_{21}H_{34}N_2$ (mit Schönberger), Conkurchin $C_{21}H_{34}N_2$ (mit v. Schuckmann), Conkurchinin $C_{22}H_{36}N_2$, eine Base vom Fp. 129,5°C (mit Jacobi). Conessin wurde anfänglich durch Fällung der alkohol. Lösung des aus dem Rohextrakt gewonnenen Petrolätherauszugs mit Oxalsäure als saures Oxalat abgeschieden, Conkurchin, das zweite Hauptalkaloid, aus dem anschließend gewonnenen Ätherextrakt als Nitrat, Holarrhimin daraus als Sulfat. Später gelang die quantitative Abscheidung des Conkurchins aus dem Rohextrakt durch Kondensation mit Salicylaldehyd, wobei sich die Base mittels ihrer freien Amino-Gruppe mit dem Aldehyd zu dem

in Aceton sehr schwer löslichen Salicylalkonkurchin vereinigt. Schließlich führte die Fällung des Rohextraktes in alkohol. Lösung mit Phosphorsäure zur quantitativen Erfassung der drei Basen Conessin (< 20%), Conessidin (ca. 1%) und Conkurchin (16–17%). Dem Phosphat-Gemisch kann durch heißes Wasser das saure Phosphat des Conessidins entzogen werden; aus den in Wasser unlöslichen Phosphaten des Conessidins und Conkurchins wird das Conkurchin nach Abscheidung der Basen als Salicylal-Verbindung gewonnen.

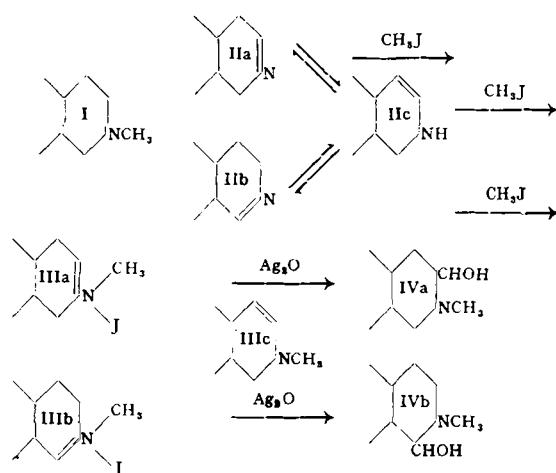
2. Konstitutionsermittlung. Nur die Methoden der erschöpfenden Methylierung (Giems und Halberkann; Kanga, Ayyar und Simonsen; Späth und Hromatka) nicht aber der oxydative Abbau oder andere Methoden haben beim Conessin bisher zu brauchbaren Ergebnissen geführt. Im zweistufigen Abbau nach Hofmann bzw. Ende resultiert unter Abspaltung von 2 Mol Trimethylamin schließlich ein Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{30}$, der, wie sich aus seiner Hydrierbarkeit zu $C_{21}H_{32}$ ergibt, 3 Doppelbindungen aber keinen Benzol-Ring besitzt, was auch mit der Atomrefraktion und -dispersion von $C_{21}H_{30}$ in Einklang steht. Dieser Kohlenwasserstoff besteht nach Späth und Hromatka aus 4 hydrierten carbocyclischen Ringen mit einer aliphatischen Seitenkette, die aus dem heterocyclischen Ring des Conessins hervorgegangen ist. Conessin enthält demnach eine seitenständige Dimethylamino-Gruppe, die sich nach Vortr. auch durch Hydrolyse des Conessins im Einschlußrohr mit konz. Salzsäure als Dimethylamin nachweisen läßt, einen eine Methyl-Gruppe tragenden Ringstickstoff sowie eine einzige Doppelbindung. Der Abbau des Dihydroconessins $C_{21}H_{32}N_2$ gelingt, wie der Vortr. zeigen konnte, unter analogen Bedingungen nicht.

Die Muttersubstanz des diteriären permethylierten Conessins $C_{21}H_{31}N_2(CH_3)_3$ ebenso wie einiger weiterer von Siddiqui beschriebener Kurchi-Basen, will Siddiqui im Conarrhimin $C_{21}H_{34}N_2$ aufgefunden haben, von dem Fp., Drehwert, Salze und Derivate nicht beschrieben wurden. Eindeutig trifft dies für das vom Vortr. durch Hydrierung des Conkurchins erhaltenen Dihydroconkurchin $C_{21}H_{34}N_2$ zu, das bei der Methylierung mit Formaldehyd-Ameisensäure glatt Conessin gibt. Methylierung des Tetrahydro-conkurchins liefert Dihydro-conessin. Dihydro-conkurchin muß mit Conarrhimin identisch oder isomer sein. Conessin ist demnach ein Trimethyl-dihydro-conkurchin. Conkurchin besitzt also außer der an gleicher Stelle auch im Conessin vorhandenen Doppelbindung eine zweite leichter hydrierbare im Heterocycus. Conarrhimin soll nach Siddiqui auch die Muttersubstanz des Holarrhmins $C_{21}H_{36}ON_2$ sein, das aus ihm durch Öffnung des Heterocycus unter Aufnahme von Wasser entsteht, was die Entstehung einer zweiten Amino-Gruppe, und einer Hydroxyl-Gruppe nach sich zöge. Alle drei Gruppen konnten von Siddiqui durch Überführung in Derivate nachgewiesen werden. Über-einstimmend damit fand der Vortr., daß Holarrhimin ein Disalicylal-Derivat gibt, jedoch läßt sich Dihydroconkurchin mit konz. Salzsäure oder Phenol im Einschlußrohr nicht zu Holarrhimin aufspalten.

¹⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 66, 786 [1933], I. Mitteil.; Arch. Pharm. z. Ber. dtsch. Pharmaz. Ges. 277, 237 [1939], II. Mitteil.; D. R. P. Nr. 722897, Chem. Zbl. 1942 II 2293; Liebigs Ann. Chem. 555, 214 [1944], III. Mitteil.; Arch. Exp. Path. Pharm. 203, 41 [1944]; Liebigs Ann. Chem. 557, 220 [1947], IV. Mitteil.; Chem. Ber. 80, 1947 im Druck, V. Mitteil.; Liebigs Ann. Chem. 558, 62 [1947], VI. Mitteil.

Vortr. gelang es durch Verwendung der allgemein ausgezeichnet krystallisierenden Salicylalkomponenten von Conkurchin und gewissen Derivaten desselben Ringtautomerie beim Conkurchin festzustellen, die früher schon vermutet worden war. Salicylal- und Benzalconkurchin geben Monojodmethyle, die mit feuchtem Silberoxyd ätherlösliche Pseudoammoniumbase liefern. Deren Hydrolyse führt zum direkt nicht erhältlichen Monojodmethyle des Conkurchins (mit freier Amino-Gruppe), womit der Ringstickstoff als tertiär charakterisiert ist. Setzt man nämlich Conkurchin in Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton mit Jodmethyle um, so erhält man in der Hauptsache das Dijodmethyle des N,N-Dimethylconkurchins neben je einem amorphen basischen Reaktionsanteil, der jeweils als krystallisierte Salicyliderverbindung gefaßt wurde. Diese drei Verbindungen enthalten jede ein N-Methyl und erweisen sich als Methanol-, Äthanol-Verbindungen und als Hydrat einer Salicyliderverbindung $C_{23}H_{38}ON_2$, der demnach die (ebenfalls amorphe) Base $C_{23}H_{34}N_2$ zugrunde liegt. Diese Base ist also ein N-Methyl-Derivat einer tautomeren Form des Conkurchins, so daß also Conkurchin nicht nur als primär-tertiäre sondern auch als primär-sekundäre Base reagieren kann.

Diese Ringtautomerie ebenso wie die Bildung von Carbinolbasen steht mit der Annahme eines 6-gliederigen Heterocycles im Conkurchin bzw. Conessin in Einklang. Ein 5-gliederiger ist auch wegen der leichten Ringöffnung des Conessins beim Hofmannschen Abbau (s. o.) nicht wahrscheinlich. Da im Grundgerüst beider Alkaloide ein Benzol-Ring nicht vorhanden ist (s. o.), kann keinesfalls ein echter wohl aber ein auch im Benzol-Teil hydrierter Isochinolin-Ring mit (wegen der schweren Hydrierbarkeit des Conessins) bicyclischer Doppelbindung in Frage kommen. Im Conkurchin wäre die für dieses Alkaloid typische zweite Doppelbindung so im heterocyclischen Teil anzunehmen, daß sie sich vom Ringstickstoff nach einem benachbarten C-Atom verlagern könnte. Doch stehen nach UV.-Absorptionsmessungen (Prof. Kortüm-Tübingen) die beiden Doppelbindungen nicht in Konjugation zu einander, weil keinerlei Anzeichen für eine Rotverschiebung im Conkurchinspektrum vorhanden sind. Wenn man annimmt, daß beide tautomeren Formen des Conkurchins in Lösung existieren, kann die „Conessindoppelbindung“, sei es als bicyclische oder als gewöhnliche, nicht im Heterocyclus liegen. Daher ist beim Conessin auch ein perhydrierter Isochinolin-Ring möglich, in dessen heterocyclischem Teil im Falle des Conkurchins eine Doppelbindung vorhanden wäre. Schwer vereinbar mit einer solchen Feststellung ist die Tatsache, daß sich Dihydroconessin, bei dem die Doppelbindung aufgehoben ist, dem Abbau nach Hofmann unter den Bedingungen des Conessin-Abbaues nicht als zugänglich erweist (s. o.). Die Lage der Doppelbindung ist also noch offen, ebenso wie die Lage der Dimethylamino bzw. Amino-Gruppe. Vortr. stellt mit Vorbehalt folgende Teilformeln für Conessin (I), Conkurchin (IIa oder IIb und IIc), dessen Jodmethyle (IIIa oder IIIb), dessen Methylbase (IIIe) und der aus dem Jodmethyle erhältlichen Pseudobase (IVa oder IVb) zur Diskussion.



Der oxydative Abbau des Conessins hat trotz intensiver Bemühungen von verschiedener Seite keine brauchbaren Ergebnisse gezeigt. Einziges durch direkte Oxydation zugängliches und einwandfrei definiertes Oxydationsprodukt blieb bis zur Aufnahme vorliegender Untersuchung das schon 1888 von Warnecke mit Jodsäure erhaltene Dioxyconessin (Dioxydihydroconessin) $C_{23}H_{44}O_4N_2$ (Fp. 292–293°). Diese Base wird in mäßiger Menge meistens dann angetroffen, wenn die üblichen Oxydationsmittel (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Cer(IV)-sulfat) in Mengen, die ungefähr drei Atomen Sauerstoff entsprechen, in saurer Lösung auf Conessin zur Einwirkung gelangen. Größere Mengen bewirken restloses Zusammenbrechen der Molekel. Mit Hydroperoxyd (mit Schönberger) ließ sich bei Wasserbadtemperatur diese Base in einer Ausbeute bis zu 85% gewinnen. Dagegen liefert Conessin mit 11%igem Hydroperoxyd bis zur Lösung gekocht (mit Schönberger) in 60–65%iger Ausbeute eine in Wasser lösliche, in Äther unlösliche Base der Zusammensetzung eines Di-N-oxys, $C_{24}H_{40}O_4N_2$. Da charakteristische Reaktionen für N-Oxyde fehlen und aktiver Sauerstoff nicht nachgewiesen werden kann, muß angenommen werden, daß wie in anderen Fällen bereits ein Umlagerungsprodukt vorliegt. Schließlich gibt Conessin mit

ätherischem Hydroperoxyd eine krystalline Additionsverbindung (Peroxyhydrat), eine Feststellung, die im Hinblick auf die Bildung von N-Oxyden (Genalkaloiden) aus tert. Basen und Hydroperoxyd von Bedeutung ist. – Wenn vier Atome Brom in Chloroform auf Conessin in Äther zur Einwirkung gelangen (mit Schönberger), läßt sich das zunächst entstehende tiefgelbe Produkt durch Behandeln mit Äthylalkohol in eine Verbindung $C_{24}H_{40}N_2Br_2$, 2HBr, H₂O, Dibromdihydroconessin dibromhydrat, überführen, das allerdings nicht zu Dioxyconessin verseift werden kann. Brom in Eisessig in großem Überschuß liefert ein Perbromid, das bei der Verkochung mit Pyridin und Natriumsulfit unter Verminderung der C-Atomzahl in einer Ausbeute von 30% Desmethyl-dehydro-oxyconessin $C_{23}H_{38}ON_2$ (Fp. 177°) ergibt, das auch bei der Oxydation des Conessins mit Permanganat in Aceton (s. u.) aufgefunden wird. Es ist anzunehmen, daß das Hydroxyl an der Doppelbindung sitzt und das Methyl am Ringstickstoff eliminiert wurde. – Ozon (mit Kalténborn) führt, falls etwas weniger als ein Mol auf Conessin zur Einwirkung gelangt, zu einem Ozonid, das beim Verkochen mit Wasser zu weniger als 5% des eingesetzten Conessins eine Base der wahrscheinlichsten Zusammensetzung $C_{23}H_{40}O_4N_2$ (Fp. 131°) liefert, die voraussichtlich ein Monohydrat eines Diketons ist. – Da die bisher beschriebenen Oxydationsversuche nicht befriedigten, wurden die lange fast erfolglos gebliebenen Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und Chromsäureanhydrid wieder aufgenommen. Hier half die Verwendung indifferenter organischer Lösungsmittel schließlich weiter. (KMnO₄ in Aceton, CrO₃ in Acetanhydrid). Stets wurden die eisgekühlten Lösungen des Conessins unter Turbinieren im Verlauf mehrerer Stunden mit der Oxydationslösung versetzt. Mit Chromsäureanhydrid in Acetanhydrid (7½ Atome Sauerstoff) wird so zu etwa 10% eine Verbindung $C_{24}H_{40}O_2N_2$ erhalten, die als N-Carbonsäure eines Desmethyl-dehydro-conessins anzusprechen ist. – Kaliumpermanganat in Aceton liefert entweder (6 O) zu 70% die schon erwähnte typische Oxydationsbase Desmethyl-dehydro-oxy-conessin $C_{23}H_{38}ON_2$ oder (15 O), ohne weitere Verkleinerung der C-Atomzahl, neben geringen Mengen eben dieser Desmethyl-dehydro-trioxyconessin $C_{23}H_{36}O_3N_2$ (Fp. 211–212°). – Selendioxyd in Wasser oder Eisessig führt zu einem Monooxyconessin $C_{23}H_{40}ON_2$ (Fp. 166°), das sich auch nach dem von Kortüm-Tübingen aufgenommenen UV.-Absorptionsspektrum wegen des Fehlens einer Carbonylbande als Hydroxyl-Verbindung erweist. Da die Oxydation mit Selendioxyd bekanntlich in Allyl-Stellung erfolgt, muß die Hydroxyl-Gruppe an einem der Doppelbindungen des Conessins benachbarten Methylen stehen. Diese zu 70% entstehende Base läßt sich mit Permanganat in Aceton zu 20% zu einer Verbindung vom Fp. 242–243° oxydieren, deren Analyse nicht mehr durchgeführt werden konnte, weil die Probe – ebenso wie das restliche Ausgangsmaterial – durch Kriegseinwirkung verloren ging.

3. Pharmakologische Wirkung. Die Holarrhena-Rohdroge bzw. die Holarrhena-Alkaloide besitzen als Heilmittel gegen Amöbenruhr besondere Bedeutung. Da Tests mit Ruhramöben (*Entamoeba histolytica*) nicht möglich waren, wurden von Behrens-Kiel Vergleichstestversuche mit Paramäcien, Colpidien und Daphnien vorgenommen. Durch Einbeziehung der im Gange der Aufarbeitung gewonnenen Extraktfraktionen in die Versuchsserien gelang es bis zu einem gewissen Grade Wirkungswerte zu erzielen, die Anhaltspunkte für die Anreicherung der wirksamen Alkaloide liefern. Nur die bei Colpidien und Paramäcien – nicht aber die bei Daphnien – erzielten Resultate dürften das Verhältnis der Wirksamkeit bei Ruhramöben wiedergeben, ganz abgesehen davon, daß die in vitro-Wirkung keinesfalls mit der in vivo-Wirkung, die für den Wert eines Heilmittels ausschlaggebend ist, gleichzusetzen ist. Die beiden Aminobasen Conkurchin und Holarrhimin (Kurhchin) und ebenso Conessidin sind ungewöhnlich wirksam, jedenfalls weitaus wirksamer als das neben Rivanol (2-Äthoxy-6,9-Diamino-acridin) und Yatren (7-Jod-8-oxy-chinolin-5-sulfosäure) zur Bekämpfung der Amöbenruhr benutzte Ipecacuanha Alkaloid Emetin $C_{29}H_{40}O_4N_2$, auf dessen Wirksamkeit bei den verschiedenen angewandten Konzentrationen stets bezogen wurde. Dessen optimale Wirkung in Ruhramöbenfällen – 1 : 50000 – liegt zudem an der Verträglichkeitsgrenze. Es wurde stets die Konzentration ermittelt, die nach einer bestimmten Zeit (30, 60, 120 min.) zur Abtötung der Protozoen ausreicht. Möglicherweise sind die Holarrhena-Basen natürliche Prontosile und als solche Antagonisten der p-Aminobenzoësäure. Es zeigte sich, daß das zu 16,4% aus einem bestimmten Rohextrakt isolierte Conkurchin (im Falle der Paramäcien) rund 70% der Wirksamkeit dieses Extraktes verursacht, so daß also mit der quantitativen Abscheidung des Conkurchins das wirksame Prinzip zum größten Teil erfaßt wurde. Bezüglich Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

—VB 16—

Sitzung am 21. Juli 1947

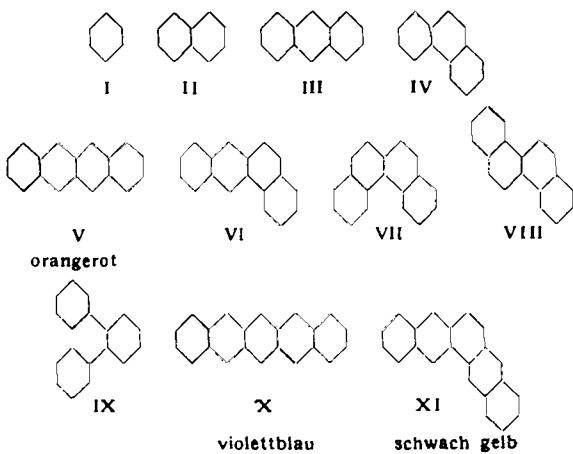
F. SEEL: Theorie der Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Vortr. berichtete nach einer Einführung in die moderne Theorie der Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe unter besonderer Betonung der Möglichkeiten ihrer anschaulichen Deutung über die Ergebnisse neuer eigener quantenmechanischer Rechnungen an den Kohlenwasserstoffen VI, VII, VIII, IX, X¹.

Es konnte gezeigt werden, daß der Gang der als Vielfache des Austauschintegrals α^2) berechneten Termdifferenzen der beiden niedrigsten Singu-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung erscheint demnächst in der Naturwiss.

²⁾ Vgl. z. B. L. Pauling und G. W. Wheland, J. chem. Physics 1, 362 [1933].

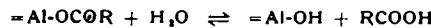


letzstände dieser Kohlenwasserstoffe auch bei der Betrachtung eines größeren Experimentalmaterials ausgezeichnet mit dem Gang der beobachteten Frequenzen der langwelligsten Absorptionsbanden übereinstimmt. Unter Berücksichtigung der bereits früher von *Th. Förster*⁴⁾ ermittelten Werte für die Kohlenwasserstoffe I, II, III, IV, V, X konnten durch die Rechnung die folgenden Erfahrungssätze bestätigt werden: 1. Innerhalb einer Isomerenreihe (z. B. V, VI, VII, VIII, IX) liegt die langwelligste Absorptionsbande bei gewinkelte Ringangliederung („angularer Annellierung“) im Gebiet kürzerer Wellen als bei linearer. 2. Zweifache Ringangliederung am selben Ring (IX) wirkt stärker hypsochrom als solche an verschiedenen Ringen (VII, VIII). 3. Bei cis- und trans-bisangularer Angliederung liegen die Absorptionsbanden an derselben Stelle (VII, VIII). 4. Bei einer linear annellierte Homologenreihe (z. B. III, V, X) rückt die Lichtabsorption wesentlich rascher in das sichtbare Gebiet als bei der angularen Reihe (z. B. IV, VI, XI).

—VB 17—

⁴⁾ *Th. Förster*, Z. physik. Chem. (B), 41, 287 [1938].

sätzlich 3 Arten von Säulen unterscheiden: 1. die Säule mit $-Al=O$ Gruppen, die besonders zur Adsorption organischer Substanzen verwendet wird, 2. die basische und saure Säule mit $=Al-ONA$ bzw. $=Al-Cl$ Gruppen (oder andern ionogenen Gruppen). Diese Säulen eignen sich zur Trennung von Ionen. So lassen sich z. B. die Metallionen nach ihrer Adsorbierbarkeit in eine Adsorptionsreihe einordnen, wobei jeweils die nachstehenden Elemente die vorstehenden aus der Säule verdrängen können, 3. die Säule mit $=Al-OCOR$ Gruppen, deren Wirksamkeit stark p_H abhängig ist, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:



Fast alle Stoffe, die adsorbiert werden, adsorbieren UV Licht. Man kann daher nach *H. Brockmann*⁵⁾ eine mit Morin vorbehandelte Tonerde, die im UV Licht fluoresziert, zum Sichtbarmachen adsorbierter farbloser Substanzen verwenden. Nach *Synge* und *Martin* lässt sich das Adsorptionsmittel durch ein zweites Lösungsmittel ersetzen, das in einem feinkörnigen porösen Stoff aufgesaugt ist. Durch Verwendung von Indikatoren können farblose Substanzen mit verschiedenem p_H sichtbar gemacht werden.

8. Juli 1947:

G. HESSE: Die Anwendung der Adsorptionsmethoden in der Eiweißanalyse

Die verschiedenen Eiweiße unterscheiden sich chemisch in erster Linie durch das Mengenverhältnis der verschiedenen Aminosäuren. Die klassischen Methoden der Trennung der Aminosäuren durch Destillation der Ester (nach *E. Fischer*) und Ausschütteln des Eiweißhydrolysates mit Butylalkohol (nach *Dakin*) reichen nicht aus zur Analyse von Eiweißen und Aminosäuren, die in geringen Mengen vorkommen. Es wurden daher die modernen Methoden der Adsorptionsanalyse auf die Aminosäuren angewendet. Die ersten Adsorptionsversuche an Kohle ergaben, daß die aromatischen Aminosäuren viel stärker adsorbiert werden als die aliphatischen, und so eine Trennung der beiden Klassen stattfinden kann. Weitere Erfolge erzielte man durch Ausnutzung der heteropolaren Eigenschaften der Aminosäuren. So gelang es *Turba*, das Gemisch der auf Filtrol-Neutral adsorbierten basischen Aminosäuren mit Pyridinsulfat auszuwaschen und dann auf Floridin zu trennen. *Th. Wieland* führte zu dem gleichen Zweck Aluminiumoxyd als Kationenaustauscher ein, und *Freudenberg* wies darauf hin, daß man die mineralischen Adsorptionsmittel durch organische Austauscher (Wofatite) ersetzen kann. Es gelang ihm auf diese Weise, das Hydrolysat des für die Blutgruppe A charakteristischen Stoffes, das Aminosäuren und Kohlehydrate enthält, zu trennen. Durch Anwendung des $>Al-Cl$ Types (saures Aluminiumoxyd) als Adsorptionsmittel lassen sich die sauren Aminosäuren trennen. Das Cystin gerät auf diese Weise zu den sauren Aminosäuren, da sein isoelektrischer Punkt mit dem p_H des Adsorptionsmittels zusammenfällt und es als Zwitterion fast unlöslich ist. Es läßt sich jedoch leicht zum Cystein reduzieren und durch Auswaschen von den sauren Aminosäuren trennen. Das Hauptproblem ist die Trennung der neutralen Aminosäuren. Man adsorbiert sie aus 80—90% Alkohol und löst sie mit Wasser wieder ab. Hier sind erst Teilerfolge zu verzeichnen. Man kann die Ergebnisse verbessern durch Überführen der Aminosäuren in ihre Derivate. Dadurch werden die neutralen Aminosäuren, adsorptionstechnisch gesehen, einander unähnlicher. So werden die neutralen Aminosäuren durch Formaldehyd-Behandlung sauer und lassen sich nun auf Grund ihrer verschiedenen p_H -Werte teilweise trennen. *Karrer* stellte die farbigen, gut adsorbierbaren Azobenzyl-Derivate der Aminosäuren her. *Synge* und *Martin* acetylierten die Amino-Gruppe. Dadurch werden die vorher neutralen Aminosäuren sauer und chloroform-löslich. Sie tränkten Kieselgur mit einer wässrigen Indicatorlösung und ließen die Chloroform-Lösung der acetylierten Aminosäuren durch die Säule laufen. Es bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht aus und in der Säule entstehen Adsorptionsbänder, die an den Indikatorumschlägen erkennbar sind. Bei dieser Methode sind durch Variation der Derivate und Lösungsmittel weitere Fortschritte zu erwarten. *Turba* oxydiert und decarboxyliert die Aminosäuren durch Ninhydrin. Die dabei primär entstehenden Imine gehen in die Aldehyde über, die über die gelben Dinitrophenylhydrazone leicht getrennt und charakterisiert werden können. *Tiselius* stellte eine Standardmethode für eine Eiweißanalyse auf, für die etwa 50 mg Substanz benötigt werden. In seiner Anordnung befinden sich verschiedene Adsorptionsmittel (Kohle, Wofatit C, Wofatit KS, Amberlit) in einer zerlegbaren Säule übereinander. *Tiselius* stellte Versuche mit einem künstlichen Gemisch von Aminosäuren schwierigen Trennungsverhältnissen an und erzielte gute Ergebnisse. Die neueste Methode verwendet Filtrierpapier statt Adsorptionsröhren und erlaubt, die Verwendung kleiner Substanzmengen. — Die Adsorptionsmethode wurde mit Erfolg auf einfach gebaute Peptide angewendet. So ermittelte *Waldschmidt-Leitz* die Zusammensetzung des Clupeins und Clupeans⁶⁾. In diesen Peptiden besteht eine streng systematische Anordnung der Aminosäurenbausteine. Nach *Bergmann* besteht in den Eiweißen eine bestimmte Zahlenordnung des Vorkommens der Grundbausteine. Nach den verschiedenen analytischen Verfahren werden 65—96% des Eiweißhydrolysates gefunden. Der bisher nicht erfaßte Rest kann andere Aminosäuren, z. B. Oxyaminoäuren, oder Kohlehydrate oder prosthetische Gruppen wie Phosphorsäure usw. enthalten.

—G.B.

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 30 [1947]; 59, 199 [1947].

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 176 [1947].